

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 11 月 6 日 (06.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/091198 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07C 213/10, 217/08, H01B 1/06, H01G 9/038, H01M 10/40, B01D 17/06 (74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒104-0061 東京都中央区銀座二丁目1番12号銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/05253
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 24 日 (24.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-122180 2002 年 4 月 24 日 (24.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日清紡績株式会社 (NISSHINBO INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8650 東京都中央区日本橋人形町二丁目3番11号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 湯山 佳菜子 (YUYAMA, Kanako) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台一丁目2番3号日清紡績株式会社研究開発センター内 Chiba (JP). 野津 龍太郎 (NOZU, Ryutaro) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台一丁目2番3号日清紡績株式会社研究開発センター内 Chiba (JP). 増田 現 (MASUDA, Gen) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台一丁目2番3号日清紡績株式会社研究開発センター内 Chiba (JP). 佐藤 貴哉 (SATO, Takaya) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台一丁目2番3号日清紡績株式会社研究開発センター内 Chiba (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SI, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 規則 4.17 に規定する申立て:
— すべての指定国のための不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則 4.17(v))
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 03/091198 A1

(54) Title: IONIC LIQUID, METHOD OF DEHYDRATION, ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: イオン性液体および脱水方法ならびに電気二重層キャパシタおよび二次電池

(57) Abstract: Either an ionic liquid which is liquid at 25°C or an organic solution containing one or more ionic compounds is contacted with an electrode in an atmosphere having a dew point of -40°C or lower or at a reduced pressure of 76 Torr or lower to electrolyze water contained in the ionic liquid or organic solvent to thereby reduce the water content. Thus, an ionic liquid which has been dehydrated to a high degree can be obtained.

(57) 要約: 25°C で液体状態であるイオン性液体、またはイオン性化合物を 1 種以上含有する有機溶液に、露点温度 -40°C 以下の雰囲気下または 76 Torr 以下の減圧下で電極を接触させ、該イオン性液体または有機溶液中に含まれる水の電解を行い、含水量の低減を図る。これにより、高度に脱水したイオン性液体を得ることができる。

明 細 書

イオン性液体および脱水方法ならびに電気二重層キャパシタおよび二次電池

5 技術分野

本発明は、イオン性液体および脱水方法ならびに電気二重層キャパシタおよび二次電池に関する。

背景技術

10 イオン性化合物は、通常、プラスに帯電したカチオンとマイナスに帯電したアニオンとが静電的に引き合って結晶を構成している。例えば、イオン性化合物である NaCl を水に溶かすと、結晶を構成しているカチオンである Na^+ イオンおよびアニオンである Cl^- イオンの周囲を水分子が取り囲み、いずれも全体として大きなイオンとなる。
15 る。こうして生じた大きなイオン同士は、互いに接近することができず、それらの間に働く静電的相互作用は弱まるため、カチオンとアニオンとはそれぞれ電荷を帯びた粒子として、溶液中を自由に移動することができるようになる。

このようにイオン性化合物は、水をはじめとする種々の液体に溶解
20 し、電気を流す液体、すなわち、電解質溶液を与え、例えば、非水電解質電池、キャパシタにおいては、一般的に有機溶媒にイオン性化合物を溶かした電解液が用いられている。

一方、 NaCl は、温度を上げてイオン間の相互作用に打ち勝つ程に熱運動を活発化させることで、そのもの自体が液体となり電気を通
25 すようになる。 NaCl の場合、この固体が液体になる温度、すなわち、融点は 800°C という高温である。このような溶融したイオン性化合物またはその塩は、通常、溶融塩と呼ばれる。

溶融塩中に存在する化学種は、全て電荷を帯びたカチオンまたはアニオンであり、中性の原子や分子は存在しない。したがって、溶融塩

中では、水に対する還元力や酸化力が強すぎるために通常の電解質水溶液からでは得ることのできない元素、すなわち、アルカリ金属、アルミニウム、希土類元素といった金属、またはフッ素などの非金属、を電気分解して単体の形で得ることができ、これが熔融塩の主な工業的用途となっている。

さらに、上記熔融塩の中には、室温においても液体状態を保ち、極低温で固化しないものもあり、このような室温以下で液体状態を保つ熔融塩は、特に室温熔融塩またはイオン性液体と呼ばれている。

このイオン性液体は、①蒸気圧が全くないか、極めて小さい、②不燃または難燃性である、③イオン導電性を有する、④水よりも分解電圧が高い、⑤水よりも液体温度領域が広い、⑥大気中で取り扱いができる、等の特徴を有している。

そして、これらの特徴を生かし、室温以下の温度で利用できる新しい電解質として、金属や合金の電析、めっき用の電解浴、エネルギー貯蔵用の電気化学デバイス用の電解質、有機合成用溶媒等の種々の用途に利用されている。

これらの用途の中でも、特に、非水電解質として用いる場合や、禁水系反応の有機溶媒として用いる場合には、水分含有量の少ないイオン性液体が必要とされる。

一方、通常、4級アンモニウム塩類は、3級アミンをハロゲン化アルキル、硫酸ジアルキル、炭酸ジアルキル等で4級化することにより得られる。さらに、アニオン種を変える場合は、水酸化4級アンモニウムを経由して無機酸や有機酸で中和処理することによって合成されている。このような方法により得られた4級アンモニウム塩は、原料である4級アンモニウム炭酸塩または水酸化物塩が、通常、水溶液またはアルコール溶液として流通していることから、その水分含有量を低減する際、上記水溶液等を蒸発乾固させて4級アンモニウム塩を固体として取り出し、再結晶により精製する方法が採用されてきた。

しかしながら、4級アンモニウム塩を工業的に蒸発乾固させる場合

には、水分を完全に除去するのに長時間を要する上、加熱時に 4 級アンモニウム塩が熱分解を起こす等の問題があった。

そこで、この問題を回避するため、水分を完全に除去せずにエタノール等の溶媒を加えて濃縮、再結晶を行うことで水分量を低減する方法（特開 2 0 0 1 - 1 0 6 6 5 6 号公報）、作製した電解質や有機溶媒を低湿度の環境下で保存する方法（特開平 1 0 - 1 1 6 6 3 1 号公報、特開平 1 0 - 6 4 5 4 0 号公報）、水分が残留したままの溶質を有機溶媒に溶解させた溶液中に、不活性ガスをバブリングさせ、水分除去を行う方法（特開平 1 0 - 3 3 8 6 5 3 号公報）、乾燥剤を使用
10 する方法等が開発されてきている。

しかしながら、再結晶、乾燥剤による乾燥、不活性ガスのバブリングによる水分除去は、再利用が困難であるか、再利用の方法も確立しておかなければならないアルコール、モレキュラーシーブ、窒素ガス等の資源を必要とするため、量産工程には不向きである一方、低湿度
15 の環境下で保存する方法では、含水量を下げるためにはかなりの時間を要するという問題があった。

しかも、常温で固体である $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N} \cdot \text{BF}_4$ などでは結晶体の時点で減圧乾燥することで、
20 1 0 ~ 2 0 p p m 程度まで含水量を低減することができるが、比較的粘度の高いイオン性液体では、上記各手法を用いて含水量の低下を試みたところで、到達する水分量は、実験室などで少量のイオン性液体を脱水する場合でもせいぜい 2 0 0 p p m 程度が限度であり、工場などで多量のイオン性液体を一度に脱水する場合には、含水量の低減率は著しく悪化する。

25 また、イオン性液体である $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4)\text{N} \cdot \text{BF}_4$ を先に有機溶媒に溶解させた後、窒素ガスでバブリングする方法を採用した場合、この溶液中の含水量は 5 0 p p m 程度まで低減可能であるが、塩濃度を調製し難く、厳密な濃度を必要とするものには適していない。

なお、イオン性液体またはイオン性液体を有機溶媒に溶解したものを電解液としてリチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタなどの蓄電デバイスに用いた場合、電極の分極特性や長期寿命の点から、
 「溶媒中の水分は30ppm程度より下げることが望まし」（電気化学、48（12）、665－671（1980））く、電解液として
 5 は高度に脱水したものが必要とされる。

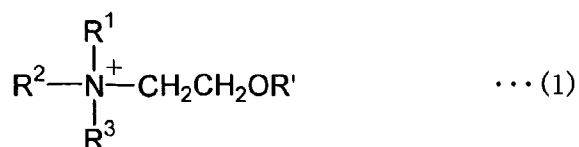
本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、高度に脱水されたイオン性液体およびイオン性液体等の脱水方法、ならびに前記イオン性液体を用いた電気二重層キャパシタおよび二次電池を提供すること
 10 を目的とする。

発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、イオン性液体またはイオン性液体を含む溶液中の水分を、露点温度－
 15 40℃以下の雰囲気または76Torr以下の減圧下で電気分解することで、高度に脱水されたイオン性液体またはイオン性化合物含有溶液が得られることを見だし、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、

1. カチオンおよびアニオンを含んで構成されるイオン性液体であ
 20 って、含水量が150ppm以下であり、25℃以下で液体状態であることを特徴とするイオン性液体、
2. 含水量が50ppm以下であることを特徴とする1のイオン性液体、
3. オニウム塩であることを特徴とする1または2のイオン性液体、
- 25 4. 前記カチオンが、下記一般式（1）で示される4級アンモニウムイオンであることを特徴とする3のイオン性液体、



[式中、 $R^1 \sim R^3$ は互いに同一または異種の炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を示し、これら R^1 、 R^2 および R^3 のいずれか 2 個の基が環を形成していても構わない。 R' はメチル基またはエチル基を示す。]

- 5 5. 前記 4 級アンモニウムイオンが、 $(CH_3)(C_2H_5)_2(CH_3OC_2H_4)N^+$ であることを特徴とする 4 のイオン性液体、
6. 前記アニオンが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ および $(CF_3SO_2)_2N^-$ から選ばれる少なくとも 1 種であるとともに、理論分解電圧が 1.23 V 以上であることを特徴とする 1 ～ 5 のいずれかのイオン性液体、
- 10 7. 25℃で液体状態であるイオン性液体に、露点温度 $-40^\circ C$ 以下の雰囲気下または 76 Torr 以下の減圧下で電極を接触させ、前記イオン性液体に含まれる水の電解を行うことを特徴とする脱水方法、
8. イオン性化合物を 1 種以上含有する有機溶液に、露点温度 $-40^\circ C$ 以下の雰囲気下または 76 Torr 以下の減圧下で電極を接触させ、前記有機溶液中に含まれる水の電解を行うことを特徴とする脱水方法、
- 15 9. 前記イオン性化合物が、アルカリ金属塩、4 級アンモニウム塩、4 級ホスホニウム塩、および遷移金属塩から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする 8 の脱水方法、
- 20 10. 前記電極の接触時に前記イオン性液体または有機溶液を攪拌することを特徴とする 7 ～ 9 のいずれかの脱水方法、
11. 前記電極が正極および負極から構成され、前記正極が金属を含んでなり、該金属と、該金属イオン、金属酸化物または金属過酸化物との平衡電位が標準水素電位 (NHE) に対して 0.4 (V) 以上であり、かつ、前記負極が金属を含んでなり、該金属と、該金属イオンとの平衡電位が標準水素電位 (NHE) に対して -0.8 (V) 以上であるとともに、前記正負極間に、水の理論分解電圧 1.23 (V)、前記正極における酸素過電圧 η_{O_2} (V)、前記負極における水素過電圧 η_{H_2} (V)、および抵抗成分 iR (ここで、 i は電流

密度、Rは抵抗成分を示す)(V)の総和以上の電圧を印加することを特徴とする7～10のいずれかの脱水方法、

12. 前記正極が、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、銀、金、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化オスミウム、酸化銀、酸化すず、および酸化チタンから選ばれる少なくとも1種を含んでなり、
5 前記負極が、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、銅、銀、金、アルミニウム、アクチニウム、ビスマス、コバルト、水銀、ニッケル、鉄、ポロニウム、すず、およびテクネチウムから選ばれる少なくとも1種を含んでなることを特徴とする11の脱水方法、

10 13. 一对の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解液とを含んで構成される電気二重層キャパシタにおいて、前記電解液が、1～6のいずれかのイオン性液体と含水量50ppm以下の有機溶媒とを含む電解液であることを特徴とする電気二重層キャパシタ、

15 14. 正極および負極と、これら正負極の間に介在させたセパレータと、電解液とを含んで構成される二次電池において、前記電解液が、1～6のいずれかのイオン性液体と含水量50ppm以下の有機溶媒とを含む電解液であることを特徴とする二次電池、

16. 一对の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解液とを含んで構成される電気二重層キャパシタにおいて、
20 前記電解液が、7～12のいずれかの脱水方法により脱水された、イオン性液体またはイオン性化合物を1種以上含有する有機溶液であることを特徴とする電気二重層キャパシタ、

17. 正極および負極と、これら正負極の間に介在させたセパレータと、電解液とを含んで構成される二次電池において、前記電解液が、
25 7～12のいずれかの脱水方法により脱水された、イオン性液体またはイオン性化合物を1種以上含有する有機溶液であることを特徴とする二次電池
を提供する。

図面の簡単な説明

第 1 図は、実施例 1 および比較例 1, 2 のイオン性液体 X の水分量の変化を示すグラフである。

5 第 2 図は、実施例 10, 比較例 3 の電気二重層キャパシタにおける放電エネルギーの放電電流依存性を示すグラフである。

第 3 図は、実施例 10, 比較例 3 の電気二重層キャパシタにおける放電エネルギーの充電電圧依存性を示すグラフである。

10 第 4 図は、実施例 11 および比較例 4, 5 の電解液（有機溶液）の水分量の変化を示すグラフである。

第 5 図は、実施例 11 および比較例 6, 7 の二次電池におけるサイクル寿命性能を示すグラフである。

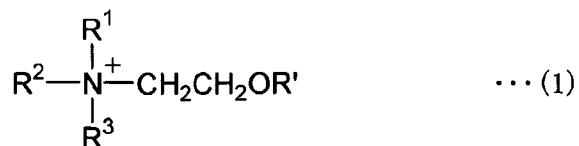
発明を実施するための最良の形態

15 以下、本発明について更に詳しく説明する。

[イオン性液体]

本発明に係るイオン性液体は、カチオンおよびアニオンを含んで構成され、含水量が 150 ppm 以下であり、25℃以下で液体状態のものである。

20 ここで、カチオンとしては、特に限定されるものではないが、4級アンモニウムイオンまたは4級ホスホニウムイオンであることが好ましい。具体的には、下記式（1）で示される4級アンモニウムイオンが好適である。



25 [式中、R¹～R³は互いに同一または異種の炭素数1～5のアルキル基を示し、これらR¹、R²およびR³のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。R'はメチル基またはエチル基を示す。]

式(1)において、炭素数1~5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられるが、分子量が大きいほどイオン性液体の粘性が増大する傾向にあり、粘度が高くなると高度の脱水が困難になる虞があるため、
5 R¹~R⁴の少なくとも1つはメチル基、エチル基またはプロピル基、特に、メチル基またはエチル基であることが好ましい。

なお、R¹~R³のいずれか2個の基が環を形成しているカチオンとしては、アジリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、ピペリジン環等を有する4級アンモニウムイオンが挙げられる。

10 中でも、合成および取り扱いが容易で、低粘度および低融点を有するという点から、(CH₃)(C₂H₅)₂(CH₃OC₂H₄)N⁺が好適である。

また、アニオンとしても、特に限定されるものではなく、例えば、BF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、AlCl₄⁻、HSO₄⁻、
15 ClO₄⁻、CH₃SO₃⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃CO₂⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻等が挙げられるが、解離度、安定性および移動度に優れており、電位窓が広く、比較的液抵抗が低い上、取り扱いが容易であるという点から、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻、および(CF₃SO₂)₂N⁻から選ばれる少なくとも
20 1種を用いることが好ましい。

特に、後述する脱水方法により含水量を低減させる場合には、カチオンが、(CH₃)(C₂H₅)₂(CH₃OC₂H₄)N⁺であり、アニオンがBF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃CO₂⁻および(CF₃SO₂)₂N⁻から選ばれる少なくとも1種であるとともに、
25 もに、理論分解電圧が1.23V以上のイオン性液体であることが好ましい。

本発明のイオン性液体は、上記のように含水量が150ppm以下のものであるが、非水系電解質や禁水系反応溶媒の用途に用いる場合を考慮すると、含水量は、100ppm以下が好ましく、特に、50

p p m 以下、より好ましくは 4 0 p p m 以下、さらに好ましくは 3 0 p p m 以下、より一層好ましくは 2 5 p p m 以下、さらに一層好ましくは 1 0 p p m 以下である。

また、上記イオン性液体は 2 5 °C 以下で液体状態のものであるが、
5 低温下で使用する蓄電デバイスの電解質塩や、低温反应用の溶媒として好適に使用し得るという点から、1 5 °C 以下、特に 0 °C 以下で液体状態であることが好ましい。

なお、上記 4 級アンモニウム塩からなるイオン性液体は、例えば、
以下のように製造することができる。まず、3 級アミン類と、アルキ
1 0 ルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、必要に応じて加熱を行うことで 4 級アンモニウムハライド塩とする。なお、アルコキシエチルハライド、アルコキシメチルハライド等の反応性の低い化合物を用いる場合、オートクレーブ等を用いて加圧下、さらに必要に応じて加熱して反応させることが好適である。

1 5 上述のようにして得られた 4 級アンモニウムハライド塩を、水等の水性媒体中に溶解し、前述のように水酸化物塩を経由した中和処理によるアニオン交換、またはホウフッ化水素酸銀や、テトラフルオロリン酸銀等の必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させるアニオン交換反応を行い、4 級アンモニウム塩を得ることができる。

2 0 以上説明した本発明のイオン性液体は、①蒸気圧が全くないか、極めて小さい、②不燃または難燃である、③イオン導電性を有する、④水よりも分解電圧が高い、⑤水よりも液体温度領域が広い、⑥大気中で取り扱いが可能、といった従来のイオン性液体の特性に加え、⑦含水量が極めて低い、⑧従来知られている有機系イオン性液体より広い
2 5 電位窓を有する、といった種々の利点を有している。

したがって、イオン性液体の通常の用途に用いることができることはもちろんのこと、含水量が極めて低いため、蓄電デバイス用の電解質として好適に用いることができる。特に、電位窓が広いことから、リチウムイオン二次電池の電解質に用いた場合でも、従来のイミダゾ

リウム系のイオン性液体と異なり、電解質や電解液が酸化分解されたり、還元分解されたりする虞がない。

また、有機合成で広く用いられるベンゼン、塩化メチレン、エーテル等の反応溶媒は、そのほとんどが発ガン性を有する等人体に有害な揮発性物質であるが、本発明のイオン性液体は、揮発性が極めて小さく、繰り返し利用可能な有機合成用反応溶媒として、またその含水量の低さから、禁水系反応用の有機溶媒として好適に用いることができ、これにより環境負荷の低減を目的とした新しい合成プロセスを開拓するグリーンケミストリーの分野にも貢献し得る。

10 〔脱水方法〕

本発明に係る脱水方法は、25℃で液体状態であるイオン性液体、またはイオン性化合物を1種以上含有する有機溶液に、露点温度-40℃以下の雰囲気下または76 Torr以下の減圧下で電極を接触させ、該イオン性液体または有機溶液中に含まれる水の電解を行うものである。

ここで、上記イオン性化合物は、液体状態の塩および固体状態の塩の両方を含む概念であり、特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、および遷移金属から選ばれる1種以上であることが好ましい。

また、有機溶液を調製する際に用いられる有機溶媒としては、特に限定はないが、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、ジブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン、メチルジグリム、メチルトリグリム、メチルトetraグリム、エチルグリム、エチルジグリム、ブチルジグリム、グリコールエーテル類（エチルセルソルブ、エチルカルビトール、ブチルセルソルブ、ブチルカルビトール等）などの鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキサラン等の複素環式エーテル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレ

ロラクトン、3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン、3-エチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン等のブチロラクトン類、その他電気化学素子に一般に使用される溶剤であるアミド溶剤（N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン等）、カーボネート溶剤（ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スチレンカーボネート等）、イミダゾリジノン溶剤（1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）などが挙げられ、これらの溶媒の中から1種を単独
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

上記脱水方法において、系内の水分は分解によって減少するが、同時に系外の雰囲気中の水分を系内に取り込んでしまう場合、水分除去効率の著しい低下を招くことになる。このため、系外は露点温度-40℃以下の乾燥雰囲気下、または76 Torr以下の減圧下にする必要がある。

水分除去効率を高めるという点から、上記露点温度は-50℃以下が好ましく、より好ましくは-60℃以下、より一層好ましくは-80℃以下であり、減圧度は10 Torr以下が好ましく、より好ましくは1 Torr以下である。

さらに、水はそれ自体イオンではなく、系内の水を電極表面上に移動させる手段は拡散のみであるから、系内の水分除去に要する時間を短縮するために、上記イオン性液体または有機溶媒を攪拌することが好ましい。

攪拌する際の攪拌器の回転速度は、特に限定はないが、50～400 rpm、特に200～400 rpmであることが好適であり、この範囲にすることで、より迅速に水分の除去を行うことができる。

上記電極は、正極および負極から構成されるものであるが、この場合、正極が金属を含んでなり、該金属と、該金属イオン、金属酸化物または金属過酸化物との平衡電位が標準水素電位（NHE）に対して

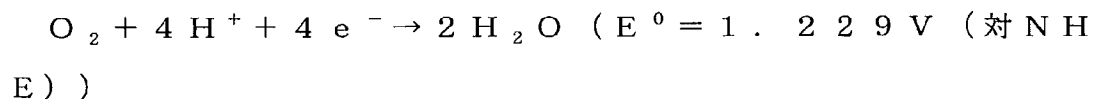
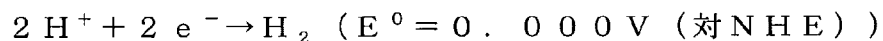
0.4 (V) 以上であり、かつ、前記負極が金属を含んでなり、該金属と、該金属イオンとの平衡電位が標準水素電位 (NHE) に対して -0.8 (V) 以上であるとともに、正負極間に、水の理論分解電圧 1.23 (V)、前記正極における酸素過電圧 η_{O_2} (V)、前記負
 5 極における水素過電圧 η_{H_2} (V)、および抵抗成分 iR (ここで、 i は電流密度、 R は抵抗成分を示す) (V) の総和以上の電圧を印加することが好ましい。

すなわち、水を分解するときの電極反応として下記式のものが知られており、正極を構成する金属に、 H^+ の存在下 (酸性) の場合、標準水素電位に対して 1.229 V 以下、 OH^- の存在下 (塩基性) の
 10 場合、標準水素電位に対して 0.401 V 以下で、 $M \rightarrow M^+ + e^-$ (M : 金属または金属酸化物) の電荷移動を生じ、イオンとなって溶出する材料や、その他の酸化反応によりイオンを生成する材料を用いることは好ましくない。

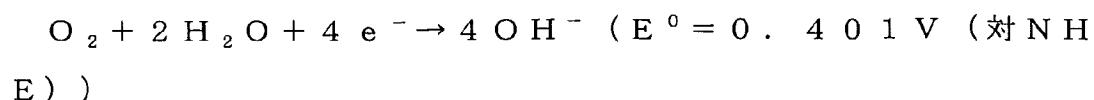
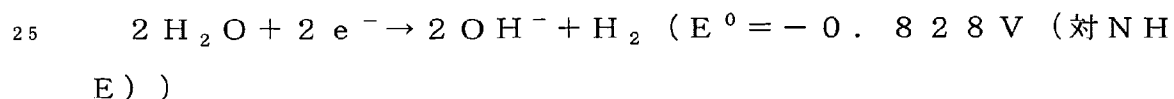
15 また、負極を構成する金属としては、 H^+ の存在下 (酸性) の場合、標準水素電位に対して 0.000 V 以上、 OH^- の存在下 (塩基性) の場合、標準水素電位に対して -0.828 V 以上で、金属と該金属イオンとの平衡電位が存在する材料を用いることが好ましい。

水分解時の電極反応

20 ① H^+ 存在下



② OH^- 存在下



上記正負極としては、上述した正負極の条件を満足する任意の金属

材料を含む正負極を用いればよいが、例えば、正極が、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、銀、金、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化オスミウム、酸化銀、酸化すず、および酸化チタンから選ばれる少なくとも1種を含んでなり、負極が、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、銅、銀、金、アルミニウム、アクチニウム、ビスマス、コバルト、水銀、ニッケル、鉄、ポロニウム、すず、およびテクネチウムから選ばれる少なくとも1種を含んでなるものを好適に用いることができる。なお、上記金属は、金属単体でも合金でもよい。

上記正極および負極の好適な組み合わせとしては、下記のものが挙げられる。

- ①正極：アルミニウム、負極：アルミニウム
- ②正極：酸化アルミニウム、負極：アルミニウム
- ③正極：銀、負極：アルミニウム
- ④正極：アルミニウム、負極：ニッケル、鉄、コバルトおよびクロムから選ばれる少なくとも1種を含む金属または合金
- ⑤正極：酸化アルミニウム、負極：ニッケル、鉄、コバルトおよびクロムから選ばれる少なくとも1種を含む金属または合金
- ⑥正極：銀、負極：ニッケル、鉄、コバルトおよびクロムから選ばれる少なくとも1種を含む金属または合金

また、上記正極および負極に、水の分解反応が生じる電極電位を与えるには、実際は、正極における酸素過電圧 η_{O_2} (V)、負極における水素過電圧 η_{H_2} (V)、および抵抗成分 iR (ここで、 i は電流密度、 R は抵抗成分を示す) (V) だけ水の理論分解電圧よりも大きな電圧が必要となり、この電圧以上の電圧を外部電源から印加することで、水分解に伴う水分除去が進行することとなる。

本発明の脱水方法は、例えば、次のような手法で行うことができるが、以下の例に限定されず、本発明の方法を実施できる限度において、電極材質、電気分解用セルの構造、その他各条件等は種々変更することができる。

まず電極を構成する正極として、表面を酸化／エッチングしたアルミニウムシートを所定の大きさに切り出し、Alテープをスポット溶接したもの等を、同じく負極として、ニッケルシートを所定の大きさに切り出し、Niテープをスポット溶接したもの等を用い、極板間を
5 所定間隔離して円筒形ガラス製容器等に固定し、電気分解用セルを製作する。

上記セルに、露点温度 -40°C 以下、特に -50°C の乾燥雰囲気下、イオン性液体等を注入し、回転速度 $50\sim400\text{rpm}$ で攪拌しながら、電極に電源を接続し、上限電流密度 $1\sim5\text{mA}/\text{cm}^2$ 、設定電
10 圧を水電解の理論電圧 1.23V から徐々に増加させて最終的に $6\sim8\text{V}$ とし（通電時間 $1\sim24$ 時間）、系内の水の電気分解を行う。

なお、電気二重層キャパシタやリチウムイオン二次電池系内の水分以外に使用される電極電位範囲において電極反応を起こし得るFe, Cr, Niなどの金属イオンの存在が、容量低下、寿命性能の低下、
15 自己放電の増大等を引き起こすことが知られており、このような系内の金属イオンを負極上に電析させる場合にも、上記脱水方法を応用することができる。

[電気二重層キャパシタ]

本発明に係る電気二重層キャパシタは、一對の分極性電極と、これ
20 ら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解液とを含む電気二重層キャパシタにおいて、前記電解液として①上述したイオン性液体と含水量 50ppm 以下の有機溶媒、または②上記脱水方法により脱水された、イオン性液体もしくはイオン性化合物を1種以上含有する有機溶媒を用いるものである。

25 ここで、含水量 50ppm 以下の有機溶媒の具体的な種類としては、電気二重層キャパシタ用電解液として使用可能なものであれば特に限定はなく、上述した各種溶媒を用いることができる。

また、上記イオン性化合物を1種以上含有する有機溶液において、溶液中のイオン性化合物がイオン性液体でない場合、該化合物の濃度

は、特に限定はないものの、 $0.1 \sim 5.0 \text{ mol/L}$ 、好ましくは
 $1.0 \sim 4.0 \text{ mol/L}$ である。該濃度が 0.1 mol/L 未満で
あると、内部抵抗が増大することにより損失が増大する虞があり、一
方、 5.0 mol/L を超えると、低温時にイオン性化合物が析出し
て安定性が低下する等の不具合が生じる虞がある。

上記分極性電極としては、炭素質材料とバインダーポリマーとを含
んでなる分極性電極組成物を集電体上に塗布してなるものを用いるこ
とができる。

上記炭素質材料としては、特に限定されるものではなく、植物系の
木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質
油、またはこれらを熱分解した石炭、および石油系ピッチ、タールピ
ッチを紡糸した繊維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポ
リ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ
アミド樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃
棄物、廃タイヤ等を原料とし、これらを炭化したもの、およびこれら
をさらに賦活化して製造した活性炭等が挙げられる。

なお、上記賦活処理の方法としては特に限定はなく、薬品賦活、水
蒸気賦活法等の種々の方法を用いることができる。

また、炭素質材料の形状としては、破砕、造粒、顆粒、繊維、フェ
ルト、織物、シート状等各種の形状があるが、いずれも本発明に使用
することができる。

さらに、上記炭素質材料には導電材を添加することもできる。導電
材としては、炭素質材料に導電性を付与できるものであれば特に制限
されず、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレ
ンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、
酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファ
イバなどが挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合
わせて用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックの一
種であるケッチェンブラック、アセチレンブラックが好ましい。

次に、上記バインダーポリマーとしては、当該用途に使用できるポリマーであれば特に限定はないが、例えば、(I) 不飽和ポリウレタン化合物、(I I) 相互侵入網目構造または半相互侵入網目構造を有する高分子材料、(I I I) 下記一般式(2)で表される単位を含む
 5 熱可塑性樹脂、(I V) フッ素系高分子材料などを用いることが好ましい。上記バインダーポリマーのうち(I)～(I I I)の高分子材料を用いると高い接着性を有するため、電極の物理強度を向上させることができる。また、(I V)のフッ素系高分子材料は、熱的、電氣的安定性に優れたものである。



10 (式中、rは3～5、sは5以上の整数を示す。)

上記分極性電極組成物は、以上で説明した炭素質材料(必要に応じて導電材を含む)、およびバインダーポリマーを溶液状に調製したバインダー溶液と、必要に応じて溶媒とを混合容器に収容し、湿式混合して得ることができる。

15 なお、バインダーポリマーの添加量は、炭素質材料100重量部に対して、0.5～20重量部、特に、1～10重量部であることが好ましい。

このようにして得られた分極性電極組成物を集電体上に塗布することにより、分極性電極が得られることとなる。集電体を構成する正・
 20 負極としては、通常電気二重層キャパシタに用いられるものを任意に選択して使用できるが、正極集電体としてアルミニウム箔または酸化アルミニウムを用いることが好ましく、一方、負極集電体として銅箔、ニッケル箔または表面が銅めっき膜もしくはニッケルめっき膜にて形成された金属箔を用いることが好ましい。

25 上記各集電体を構成する箔の形状としては、薄い箔状、平面に広が

ったシート状、孔が形成されたスタンパブルシート状等を採用できる。
また、箔の厚さとしては、通常、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度である。

なお、分極性電極は、分極性電極組成物を熔融混練した後、押出し、フィルム成形することにより形成することもできる。

5 上記セパレータとしては、通常電気二重層キャパシタ用のセパレータとして用いられているものを使用することができ、例えば、ポリオレフィン不織布、PTFE多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン繊維・サイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート、セルロース系電解紙、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースとガラ
10 ス繊維の混抄紙、またはこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。

本発明の電気二重層キャパシタは、上記のようにして得られる一対の分極性電極間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタ構造体を積層、折畳、または捲回させて、さらにコイン型に形成し、
15 これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に収容した後、電解液を充填し、電池缶であれば封缶することにより、一方、ラミネートパックであればヒートシールすることにより、組み立てることができる。

以上説明した本発明の電気二重層キャパシタは、携帯電話、ノート
20 型パソコンや携帯用端末等のメモリーバックアップ電源用途、携帯電話、携帯用音響機器等の電源、パソコン等の瞬時停電対策用電源、太陽光発電、風力発電等と組み合わせることによるロードレベリング電源等の種々の小電流用の蓄電デバイスに好適に使用することができる。
また、大電流で充放電可能な電気二重層キャパシタは、電気自動車、
25 電動工具等の大電流を必要とする大電流蓄電デバイスとして好適に使用することができる。

[二次電池]

本発明に係る二次電池は、正極および負極と、これら正負極の間に介在させたセパレータと、電解液とを含んで構成される二次電池にお

いて、前記電解液として①上述したイオン性液体と含水量 50 ppm 以下の有機溶媒、または②上記脱水方法により脱水された、イオン性液体もしくはイオン性化合物を 1 種以上含有する有機溶液を用いるものである。

- 5 この場合、有機溶媒の種類や、イオン性化合物の濃度については、電気二重層キャパシタで述べたのと同様である。

ここで、正極を構成する正極活物質としては、電極の用途、電池の種類等に応じて適宜選定されるが、例えば、リチウム二次電池やリチウムイオン二次電池の正極とする場合、リチウムイオンを吸着・離脱
10 可能なカルコゲン化合物またはリチウムイオン含有カルコゲン化合物等を用いることができる。

このようなリチウムイオンを吸着離脱可能なカルコゲン化合物としては、例えば FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_6 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 等が挙げられる。

- 15 上記リチウムイオン含有カルコゲン化合物としては、例えば LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMo_2O_4 、 LiV_3O_8 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、M は、Co、Mn、Ti、Cr、V、Al、Sn、Pb、および Zn から選ばれる少なくとも 1 種以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ ）などが挙げられる。
20

一方、上記負極を構成する負極活物質としては、電極の用途、電池の種類などに応じて適宜選定されるが、例えば、リチウム二次電池やリチウムイオン二次電池の負極とする場合、アルカリ金属、アルカリ合金、リチウムイオンを吸蔵・放出する周期表 8，9，10，11，
25 12，13，14，および 15 族の元素から選ばれる少なくとも 1 種の酸化物、硫化物、窒化物、またはリチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料を使用することができる。

この場合、アルカリ金属としては、Li、Na、K 等が挙げられ、アルカリ金属合金としては、例えば金属 Li、Li-Al、Li-M

g、 $\text{Li}-\text{Al}-\text{Ni}$ 、 Na 、 $\text{Na}-\text{Hg}$ 、 $\text{Na}-\text{Zn}$ 等が挙げられる。

また、リチウムイオンを吸蔵放出する周期表8～15族の元素から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物としては、例えば、スズケイ素酸化物(SnSiO_3)、リチウム酸化ビスマス(Li_3BiO_4)、
5 リチウム酸化亜鉛(Li_2ZnO_2)等が挙げられる。

同じく硫化物としては、リチウム硫化鉄(Li_xFeS_2 ($0 \leq x \leq 3$))、リチウム硫化銅(Li_xCuS ($0 \leq x \leq 3$))等が挙げられる。

10 同じく窒化物としては、リチウム含有遷移金属窒化物が挙げられ、具体的には、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、 $0 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$)、リチウム鉄窒化物(Li_3FeN_4)等が挙げられる。

さらに、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料としては、グラファイト、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、
15 炭素繊維、またはこれらの焼結体等が挙げられる。

なお、正負極を構成するバインダーポリマー、正負極の作製法、セパレータについては、電気二重層キャパシタで説明したのと同様である。

以上説明した二次電池は、正極と負極との間にセパレータを介在させてなる電池構造体を、積層、折畳、または捲回させて、さらにコイン型に形成し、これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に収容し、上述した電解液を充填し、電池缶であれば封缶、ラミネートパックであればヒートシールすることにより、得ることができる。

25 なお、電解液には、必要に応じて、(メタ)アクリレート、エポキシ基含有化合物、熱硬化性ウレタン等の反応硬化性物質を添加し、反応硬化させることもできる。

以上説明した本発明の二次電池は、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の優れた特性を損なうことなく、高容量、高電流で作動でき、しかも、使用温度範囲の広いものであり、ビデオカメラ、

ノート型パソコン、携帯電話、PHS等の携帯端末などの主電源、メモリのバックアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、電気自動車またはハイブリッド自動車への応用、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム等の様々な用途に
5 好適に使用することができる。

以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[合成例1] $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4)\text{N}^+ \cdot \text{BF}_4^-$ の合成

10 ジエチルアミン（関東化学（株）製）100mlと2-メトキシエチルクロライド（関東化学（株）製）85mlとを混合し、得られた混合溶液をオートクレーブ中に入れ、120℃で12時間反応させた。この時、内圧は、0.283MPa（2.9kgf/cm²）であった。12時間後、析出した結晶と反応液との混合物に、水酸化ナトリウム（片山化学工業（株）製）40gを水200mlに溶解した水溶液
15 200mlを加え、2層に別れた有機層を分液ロートで分液した。さらに、テトラヒドロフラン（和光純薬工業（株）製）250mlを加え抽出する操作を2回行った。分液した有機層をまとめ、飽和食塩水で洗浄した後、炭酸カリウム（和光純薬工業（株）製）を加えて乾燥し、減圧濾過した。得られた有機層の溶媒をロータリーエバポレー
20 ターを用いて留去し、残留分について常圧蒸留を行い、2-メトキシエチルジエチルアミンを21g得た。

得られた2-メトキシエチルジエチルアミン8.2gをテトラヒドロフラン（和光純薬工業（株）製）10mlに溶解し、氷冷下、ヨウ
25 化メチル（和光純薬工業（株）製）4.0mlを加えた。30分後、アイスバスを外し、室温にて一晚攪拌した。この反応溶液の溶媒を減圧留去し、得られた固形分をエタノール（和光純薬工業（株）製）-テトラヒドロフラン系で再結晶し、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩を16g得た。

続いて、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩
15.0 g と、テトラフルオロホウ酸銀（東京化成工業（株）製）1
0.7 g を混合し、室温（25℃）で液体状の $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
 $(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4)\text{N}^+ \cdot \text{BF}_4^-$ （以下、イオン性液体Xという）
5 を11.5 g 得た。

〔合成例2〕 $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4)\text{N}^+ \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ （以下、 $\text{DEME}^+ \cdot \text{TFSI}^-$ という）の合成

2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩10.0
g をアセトニトリル（関東化学（株）製）50 mL に溶解した。これ
10 にトリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム（キシダ化学（株）
製）9.5 g を加え、これが完全に溶解した後、さらに15分間攪拌
した。

その後、アセトニトリルを減圧留去し、残留分に水を加え、2層に
分離した有機層を分液し、水で5回洗浄し、有機層中の不純物を取り
15 除いた。

洗浄後の有機層を真空ポンプにて減圧にし、水を十分に留去し、室
温で液体状の $\text{DEME}^+ \cdot \text{TFSI}^-$ を6.8 g 得た。

〔合成例3〕 熱可塑性ポリウレタン系樹脂の合成

攪拌機、温度計および冷却管を備えた反応器に、予め加熱脱水した
20 ポリカプロラクトンジオール（プラクセル220N、ダイセル化学工
業（株）製）64.34重量部と、4,4'-ジフェニルメタンジイ
ソシアネート28.57重量部とを仕込み、窒素気流下、120℃で
2時間攪拌・混合した後、1,4-ブタンジオール7.09重量部を
加えて、同様に窒素気流下、120℃にて反応させた。反応が進行し、
25 反応物がゴム状になった時点で反応を停止した。その後、反応物を反
応器から取り出し、100℃で12時間加熱し、赤外線吸収スペクト
ルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認した後加熱を
止め、固体状のポリウレタン樹脂を得た。

得られたポリウレタン樹脂の重量平均分子量（Mw）は1.71×

10⁵であった。このポリウレタン樹脂8重量部をN-メチル-2-ピロリドン92重量部に溶解することによって、ポリウレタン樹脂溶液を得た。

[実施例1] イオン性液体Xの脱水

5 電極を構成する正極に30CB（日本蓄電器工業（株）製）の表面を酸化／エッチングしたアルミニウムシート（厚さ0.030mm）を20.0mm×10.0mmに切り出し、幅3.0mmのAlテープをスポット溶接したもの、同じく負極にセルメット#8（Ni製、厚さ1.6mm、住友電工（株）製）を20.0×10.0mmに切り出し、幅3.0mmのNiテープをスポット溶接したものを
10 用い、極板間の距離を約20.0mm離して円筒形ガラス製容器に固定し、電気分解用セル（以下、電解セルという）を作製した。

上記電解セルに、環境温度約25℃、露点温度-50℃の乾燥雰囲気下、イオン性液体Xを約5.0ml注入し、マグネチックスターラーを用いて、回転速度100rpmで攪拌しながら、電極に安定化電源（PA18-6A、ケンウッド（株）製）を接続し、上限電流10.0mA、設定電圧を水電解の理論電圧1.23Vから徐々に増加させて最終的に6.0Vとした（通電時間24時間）。

このようにして脱水したイオン性液体Xの含水量をカールフィッシャー水分計（NKC-610N、京都電子工業（株）製）にて測定した。
20

[実施例2～9]

イオン性液体Xの代わりに、表1に示されるイオン性液体またはアルキルアンモニウム塩もしくはリチウム塩を含有する有機溶液を用い、
25 実施例1と同様にして脱水し、含水量を測定した。

[比較例1]

イオン性液体Xを、環境温度約25℃、露点温度-50℃の乾燥雰囲気下、窒素ガスをバブリングすることにより脱水し、上記水分計にて含水量を測定した。

[比較例 2]

イオン性液体 X を、環境温度約 25℃、露点温度 -50℃ の乾燥雰囲気下で放置した後、上記水分計にて含水量を測定した。

上記各実施例および比較例における、イオン性液体、イオン性化合物含有有機溶液、24 時間通電後の水分量について、表 1 にまとめて示した。

また、実施例 1、比較例 1、2 における含水量の経時変化を図 1 に示した。

[表 1]

	液体成分	脱水前含水量 (ppm)	脱水後含水量 (ppm)
実施例1	イオン性液体X	200	50
実施例2	DEME ⁺ ・TFSI ⁻	300	30
実施例3	EMI ⁺ ・BF ₄ ⁻	500	50
実施例4	1.0M EMI ⁺ ・BF ₄ ⁻ /PC	50	10
実施例5	1.0M TEMA ⁺ ・BF ₄ ⁻ /PC	50	10
実施例6	1.0M DEME ⁺ ・BF ₄ ⁻ /PC	100	10
実施例7	1.0M EMI ⁺ ・PF ₆ ⁻ /PC	200	10
実施例8	1.0M EMI ⁺ ・TFS ⁻ /PC	200	10
実施例9	1.0M LiPF ₆ /PC	50	10
比較例1	イオン性液体X	200	190
比較例2	イオン性液体X	200	240

なお、表 1 において、DEME⁺・TFSI⁻ は合成例 2 で得られたものを用い、DEME⁺・BF₄⁻/PC は、合成例 1 で得られたイオン性液体 X をプロピレンカーボネート (PC) に 1.0 M になるように溶解させて用いた。

EMI⁺・BF₄⁻、EMI⁺・BF₄⁻/PC、EMI⁺・PF₆⁻/PC、EMI⁺・TFS⁻/PC は、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (EMI⁺・BF₄⁻)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート (EMI

$^{+} \cdot \text{PF}_6^{-}$)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンサルホネート ($\text{EMI}^{+} \cdot \text{TFS}^{-}$) (以上、アルドリッチ社製) を、そのまま、または PC に 1.0 M になるように溶解させて用いた。

5 $\text{LiPF}_6 / \text{PC}$ は、 LiPF_6 (キシダ化学 (株) 製) を PC に 1.0 M になるように溶解させて用いた。

1.0 M $\text{TEMA}^{+} \cdot \text{BF}_4^{-} / \text{PC}$ は、1.0 M $\text{TEMA}^{+} \cdot \text{BF}_4^{-} / \text{PC}$ (富山薬品工業 (株) 製) をそのまま用いた。

[実施例 10、比較例 3] 電気二重層キャパシタ

10 実施例 1 および比較例 2 のイオン性液体 X を、それぞれプロピレンカーボネート (以下、PC という) に 1.0 M 溶解させた溶液を電解液とし、以下のような手順で電気二重層キャパシタを作製した。

まず、活性炭 (MSP-20、関西熱化学 (株) 製)、導電材 (デ
ンカブラック HS100、電気化学工業 (株) 製)、バインダーポ
リマー (PVdF900、呉羽化学 (株) 製) を用い、配合比 (活性
15 炭 100 に対する配合比 (質量比)) を活性炭 : 導電剤 : 結着剤 = 1
00 : 3 : 5 とした充填物質、および溶媒として N-メチルピロリド
ン (NMP、一級品、片山化学工業 (株) 製) を、充填物質 : NMP
= 100 : 212.5 (質量比) の割合で混合したスラリーを、30
20 CB Al / AlO_x シート ($250 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 0.030 \text{ mm}$) (日本蓄電器工業 (株) 製) に幅 90 mm で塗布・乾燥 (80 °C) ・圧延 (充電密度 : 約 0.7 g / cm^3) し、12 mm ϕ に打ち抜いて電極とした。

その際、正極には約 0.13 mm、負極には約 0.15 mm の厚さ
25 を持つ電極を選んだ。

上記正負極および 22.0 mm ϕ に打ち抜いたセルロースセパレータ (FT40-35、厚さ 0.035 mm、ニッポン高度紙工業 (株) 製) 2 枚を、それぞれ電解液中に含浸して約 60 Torr まで減圧した。次に、この電極に 2 枚のセパレータを介してセルを構成し、

3極式コインセル用治具 (Test Cell HS-3E、宝泉(株)製)を組み、電気二重層キャパシタを得た。

上記電気二重層キャパシタについて、電流値1.0D (1.8 mA)、設定電圧2.5Vで充電し、次いで、0.2D、1.0D、3.0D、10.0D、30.0Dで放電することで、放電エネルギーの電流依存性を評価した。結果を図2に示す。

また、上記電気二重層キャパシタについて、上記電流値にて充電した場合の、充電電圧を2.50~4.00Vまで増加させ、その後の放電エネルギーを評価した。結果を図3に示す。

図2に示されるように、放電電流を増加させるに従って、各キャパシタの放電エネルギーの差が増大していることがわかる。例えば、10Dの放電電流では、実施例10のキャパシタの放電エネルギーは比較例3のキャパシタの放電エネルギーの約2.5倍となっていることがわかる。

また、図3に示されるように、充電電圧が3.50V付近までは、各キャパシタの放電エネルギーの差が増大し、実施例10のキャパシタの放電エネルギーが比較例3のそれを大きく上回っていることがわかる。

これらの理由については定かではないが、電気分解による水分除去の他に、イオン性液体X中に存在する金属イオンなども除去され、その相乗効果で上記結果が得られていることが考えられる。

[実施例11] イオン性化合物を含有する有機溶液の脱水

LiPF₆の1.0Mエチレンカーボネート(EC):ジエチルカーボネート(DEC)=1:1溶液(キシダ化学(株)製)にプロピレンカーボネート(PC)とビニレンカーボネート(VC)、LiPF₆(キシダ化学(株)製)を混合し、LiPF₆の1.0MEC/DEC/PC/VC(100.0/157.1/28.57/2.857(質量比))溶液を調製した。

この溶液を実施例1と同様の電解セルに注入し、環境温度約25℃、

露点温度 -50°C の乾燥雰囲気下、電極に安定化電源（PA18-6 A、ケンウッド（株）製）を接続し、上限電流 10.0mA 、設定電流 6.0V として電解を行って脱水し、電解液（有機溶液）を調製した。この際、マグネチックスターラーを用いて系内を攪拌した。含水量の推移を図4に示す。なお、最終的な含水量は 11ppm であった。

〔比較例4〕

実施例11で調製した LiPF_6 の $1.0\text{MEC}/\text{DEC}/\text{PC}/\text{VC}$ （ $100.0/157.1/28.57/2.857$ （質量比））溶液を、窒素ガスでバブリングして脱水し、電解液を調製した。含水量の推移を図4に示す。なお、最終的な含水量は 18ppm であった。

〔比較例5〕

実施例11で調製した LiPF_6 の $1.0\text{MEC}/\text{DEC}/\text{PC}/\text{VC}$ （ $100.0/157.1/28.57/2.857$ （質量比））溶液を、環境温度約 25°C 、露点温度 -50°C の乾燥雰囲気下で放置したものを電解液とした。含水量の推移を図4に示す。なお、最終的な含水量は 39ppm であった。

〔実施例12、比較例6、7〕二次電池

〈正極の作製〉

正極活物質である LiCoO_2 （正同化学（株）製）、導電材であるケッチェンブラックEC（ライオン（株）製）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF1300、呉羽化学（株）製）、合成例3で得られたポリウレタン樹脂溶液を、それぞれ質量配合比 $100.0:4.35:4.13:2.72$ の比率で混合し、さらに1-メチルー2-ピロリドン（NMP、 LiCoO_2 100に対して質量比 56.74 ）（和光純薬工業（株）製）に溶解し、分散・混合させてスラリーを作製した。

このスラリーをアルミシート（厚さ 0.020mm 、日本製箔（株）製）に塗布した後、乾燥、圧延して 50.0mm （内、塗布

部：40.0 mm）×20.0 mmおよび50.0×270.0 mmに裁断し、正極を得た。なお、質量0.280 g、厚み0.080 mmの電極を選別して使用した。

〈負極の作製〉

- 5 負極活物質であるMCMB（大阪ガスケミカル（株）製）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF900、呉羽化学（株）製）を、それぞれ質量配合比100.0：8.70の比率で混合し、さらにNMP（MCMB100に対して質量比121.7）に溶解し、分散・混合させてスラリーを作製した。
- 10 このスラリーを銅箔（厚さ0.010 mm、日本製箔（株）製）に塗布した後、乾燥、圧延して50.0 mm（内、塗布部：40.0 mm）×20.0 mmに裁断し、負極を得た。

〈電極群の作製〉

- セルロースセパレータ（厚さ0.035 mm、FT40-35、ニッポン高度紙工業（株）製）を54.0×22.0 mmに裁断したものの2枚を介して上述の正極2枚、負極2枚を組み、電極群を得た。

〈二次電池の作製〉

- 上記実施例11、比較例5、6で調製した電解液をそれぞれ上記電極群の空間体積に対して100.0 vol %だけ注液した後、ラミネートパッキングして実施例12、比較例7、8の二次電池を得た。

得られた二次電池について、電池の正極活物質のファラデー反応

$$\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_x\text{CoO}_2 + (1-x)\text{Li}^+ + (1-x)\text{e}^-$$

- における $x = 0.5$ に対応する電気容量の理論値 137 mAh/g より算出した上記正極活物質の容量を電池の定格容量とし、これを充電状態100.0%とした（約36.0 mAh）。

この二次電池に対して初期充電として0.01 Cの電流率で1.50 Vまで、さらに、0.05 Cの電流率で3.20 Vまで充電した。

次に、設定電圧4.20 V、0.10 Cの電流終止で定電流一定電

圧充電、休止 1 時間、1.00 C で 3.0 V 終止の定電流放電、休止 1 時間を 1 サイクルとし、これを 3 サイクル行い、さらに、0.20 C の電流率で 2.75 V まで定電流放電した時点で電池サンプルの初期状態 (SOC = 0%) とした。特に、3 サイクル目の 1.00 C 放電と、0.20 C 放電の総和を各二次電池の初期容量とした。

この初期状態より、設定電圧 4.20 V、0.10 C の電流終止で、定電流一定電圧充電、1.00 C で 3.0 V 終止の定電流放電を行い、これを 1 サイクルとしたサイクル寿命試験を行い、各二次電池の容量の推移で比較した。結果を図 5 に示す。

まず、図 4 に示されるように電解により水分を除去した実施例 11 の電解液の含水量 (11 ppm) は、比較例 5 (18 ppm)、比較例 6 (39 ppm) に比べて低く、この電解液を用いた実施例 12 の二次電池の 200 サイクル後の容量維持率は約 82% であり、比較例 7 の約 77%、比較例 8 の約 46% 二次電池よりも優れており、水分除去の効果が現れていることがわかる。

以上説明したように、本発明によれば、イオン性液体等に含まれる水を電気分解により除去しているから、高度に脱水したイオン性液体、イオン性化合物含有有機溶媒を得ることができる。

また、低含水量のイオン性液体等を電解質として用いることで、高い充放電容量、静電容量を有する蓄電デバイス (電気二重層キャパシタ、二次電池、コンデンサ等) を提供することができる。

請求の範囲

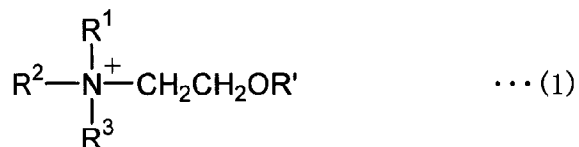
1. カチオンおよびアニオンを含んで構成されるイオン性液体であって、

含水量が150ppm以下であり、25℃以下で液体状態であることを特徴とするイオン性液体。

2. 含水量が50ppm以下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のイオン性液体。

3. オニウム塩であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載のイオン性液体。

4. 前記カチオンが、下記一般式(1)で示される4級アンモニウムイオンであることを特徴とする請求の範囲第3項記載のイオン性液体。



[式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は互いに同一または異種の炭素数1～5のアルキル基を示し、これら R^1 、 R^2 および R^3 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。 R' はメチル基またはエチル基を示す。]

5. 前記4級アンモニウムイオンが、 $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4)\text{N}^+$ であることを特徴とする請求の範囲第4項記載のイオン性液体。

6. 前記アニオンが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- および $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ から選ばれる少なくとも1種であるとともに、理論分解電圧が1.23V以上であることを特徴とする請求の範囲第1項から第5項のいずれか1項に記載のイオン性液体。

7. 25℃で液体状態であるイオン性液体に、露点温度 -40°C 以下の雰囲気下または76Torr以下の減圧下で電極を接触させ、前記イオン性液体に含まれる水の電解を行うことを特徴とする脱水方法。

8. イオン性化合物を1種以上含有する有機溶液に、露点温度 -40°C 以下の雰囲気下または 76 Torr 以下の減圧下で電極を接触させ、前記有機溶液中に含まれる水の電解を行うことを特徴とする脱水方法。

5 9. 前記イオン性化合物が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、および遷移金属塩から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第8項記載の脱水方法。

10 10. 前記電極の接触時に前記イオン性液体または有機溶液を攪拌することを特徴とする請求の範囲第7項から第9項のいずれか1項記載の脱水方法。

11. 前記電極が正極および負極から構成され、前記正極が金属を含んでなり、該金属と、該金属イオン、金属酸化物または金属過酸化物との平衡電位が標準水素電位(NHE)に対して 0.4 (V) 以上であり、かつ、前記負極が金属を含んでなり、該金属と、該金属イオンとの平衡電位が標準水素電位(NHE)に対して -0.8 (V) 以上であるととも、

前記正負極間に、水の理論分解電圧 1.23 (V) 、前記正極における酸素過電圧 $\eta_{\text{O}_2}\text{ (V)}$ 、前記負極における水素過電圧 $\eta_{\text{H}_2}\text{ (V)}$ 、および抵抗成分 iR （ここで、 i は電流密度、 R は抵抗成分を示す） (V) の総和以上の電圧を印加することを特徴とする請求の範囲第7項から第11項のいずれか1項に記載の脱水方法。

12. 前記正極が、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、銀、金、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化オスミウム、酸化銀、酸化せず、および酸化チタンから選ばれる少なくとも1種を含んでなり、

25 前記負極が、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、銅、銀、金、アルミニウム、アクチニウム、ビスマス、コバルト、水銀、ニッケル、鉄、ポロニウム、すず、およびテクネチウムから選ばれる少なくとも1種を含んでなることを特徴とする請求の範囲第11項記載の脱水方法。

13. 一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解液とを含んで構成される電気二重層キャパシタにおいて、

前記電解液が、請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載
5 のイオン性液体と含水量50ppm以下の有機溶媒とを含む電解液であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

14. 正極および負極と、これら正負極の間に介在させたセパレータと、電解液とを含んで構成される二次電池において、

前記電解液が、請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載
10 のイオン性液体と含水量50ppm以下の有機溶媒とを含む電解液であることを特徴とする二次電池。

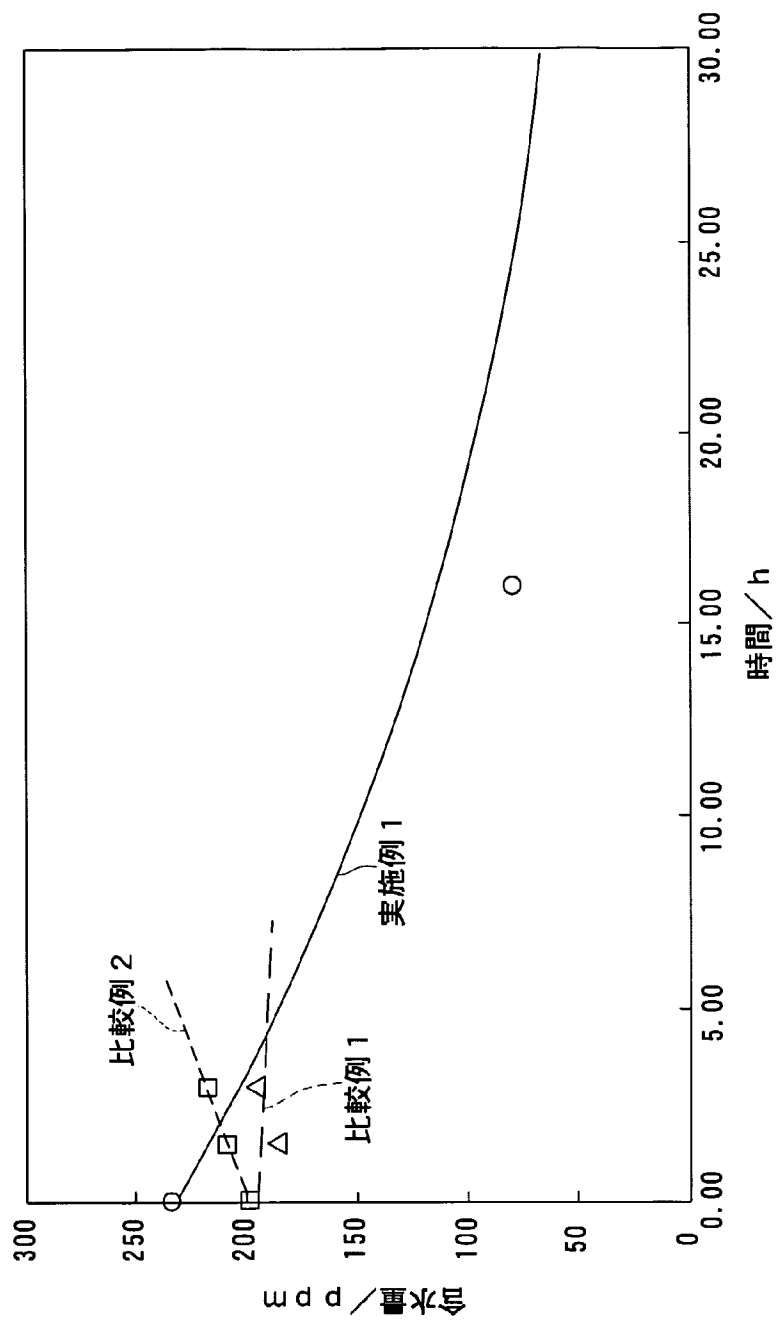
15. 一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解液とを含んで構成される電気二重層キャパシタにおいて、

前記電解液が、請求の範囲第7項から第12項のいずれか1項に記載
15 の脱水方法により脱水された、イオン性液体またはイオン性化合物を1種以上含有する有機溶液であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

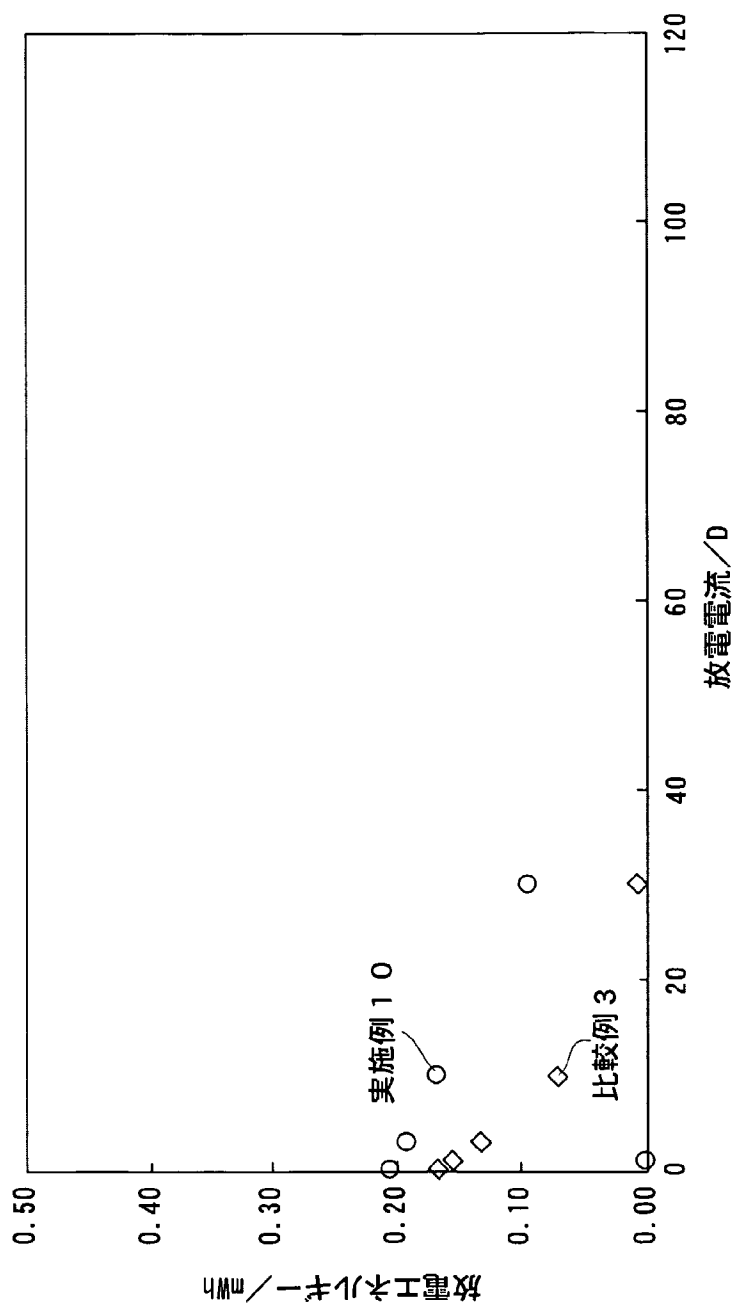
16. 正極および負極と、これら正負極の間に介在させたセパレータと、電解液とを含んで構成される二次電池において、
20

前記電解液が、請求の範囲第7項から第12項のいずれか1項に記載の脱水方法により脱水された、イオン性液体またはイオン性化合物を1種以上含有する有機溶液であることを特徴とする二次電池。

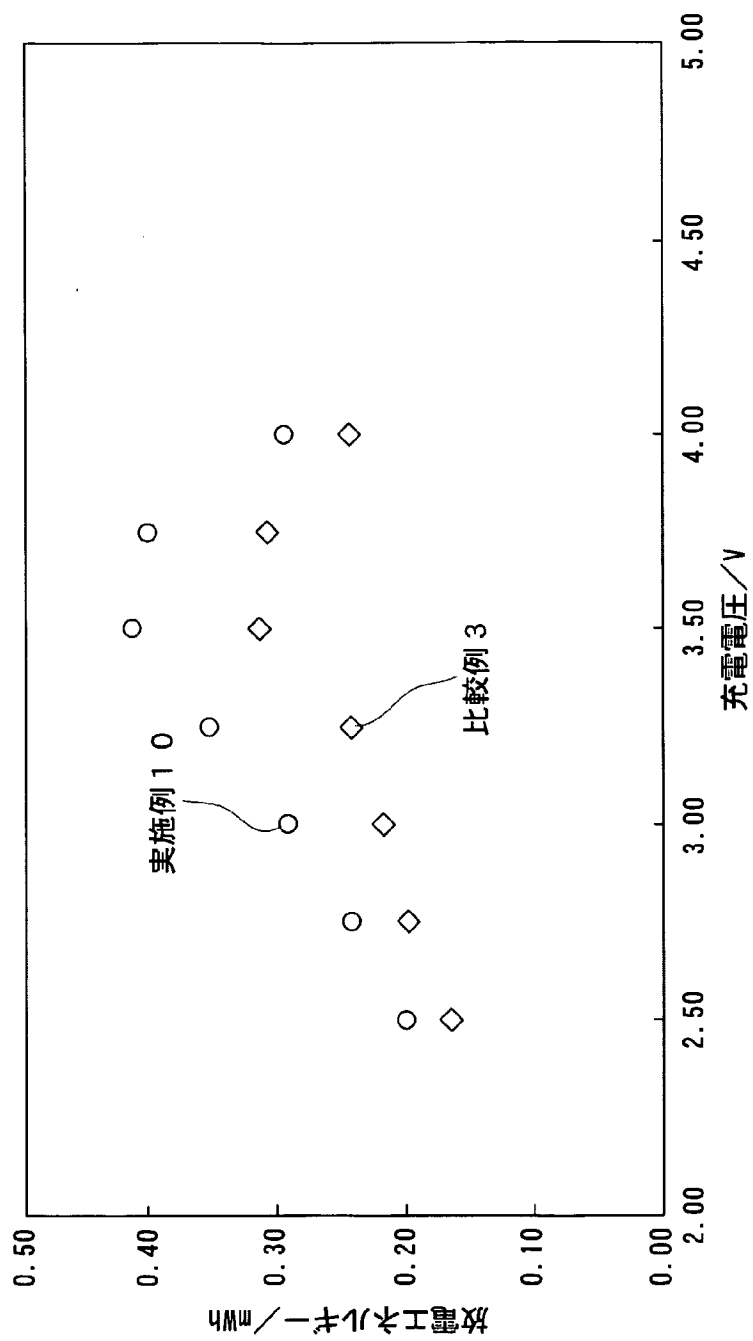
第 1 図



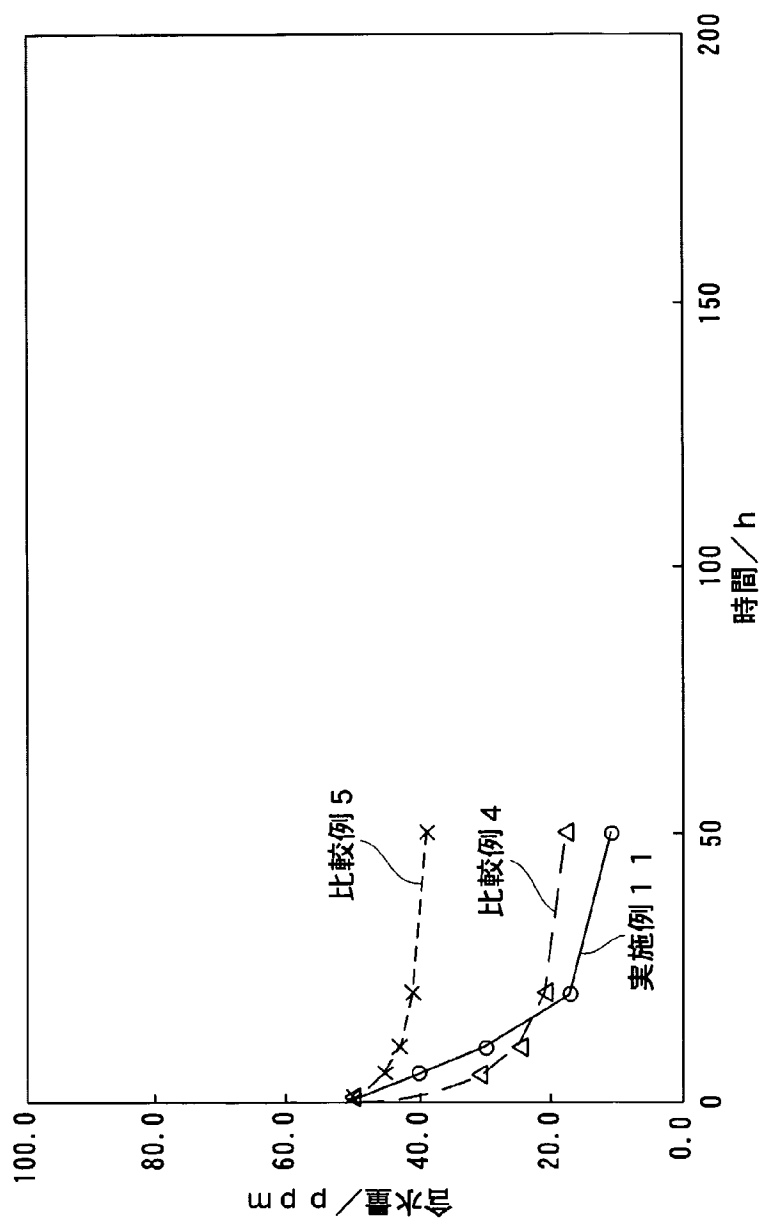
第 2 図



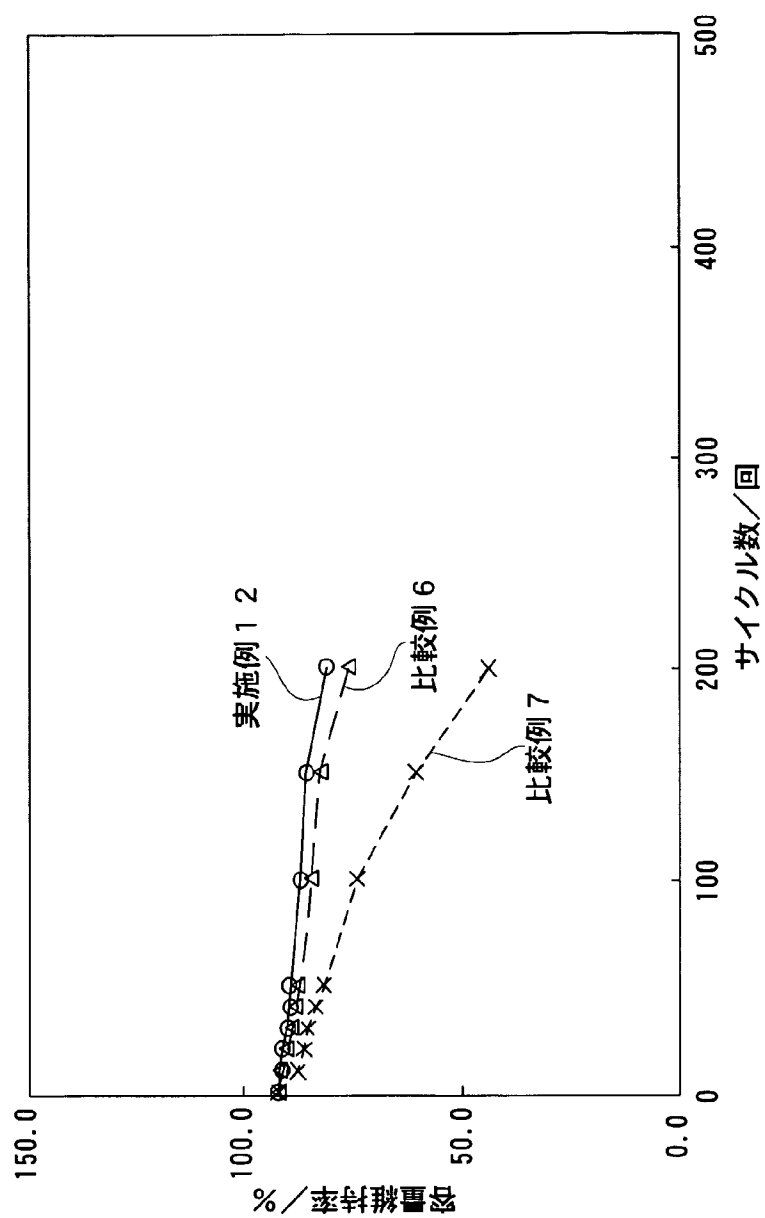
第 3 図



第 4 図



第 5 図



原本（出願用） - 印刷日時 2003年04月24日（24. 04. 2003）木曜日 09時59分18秒

VIII-5-1	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て（規則4. 17(v)及び51の2. 1(a)(v)）	本国際出願PCT/JP03/05253に関し、 日清紡績株式会社、湯山佳菜子、野津龍太郎、増田現、佐藤貴哉は、 本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-1 (i)	開示の種類	刊行物
VIII-5-1 (ii)	開示の日付:	2003年01月24日（24. 01. 2003）
VIII-5-1 (iii)	開示の名称:	
VIII-5-1 (iv)	開示の場所:	
VIII-5-1 (i)	開示の種類	その他: 社団法人電気化学会 キャパシタ技術委員会
VIII-5-1 (ii)	開示の日付:	2003年01月24日（24. 01. 2003）
VIII-5-1 (iii)	開示の名称:	
VIII-5-1 (iv)	開示の場所:	
VIII-5-1 (i)	開示の種類	刊行物
VIII-5-1 (ii)	開示の日付:	2003年03月03日（03. 03. 2003）
VIII-5-1 (iii)	開示の名称:	
VIII-5-1 (iv)	開示の場所:	
VIII-5-1 (i)	開示の種類	その他: 社団法人日本化学会
VIII-5-1 (ii)	開示の日付:	2003年03月18日（18. 03. 2003）
VIII-5-1 (iii)	開示の名称:	
VIII-5-1 (iv)	開示の場所:	
VIII-5-1 (i)	開示の種類	刊行物
VIII-5-1 (ii)	開示の日付:	2003年03月25日（25. 03. 2003）
VIII-5-1 (iii)	開示の名称:	
VIII-5-1 (iv)	開示の場所:	
VIII-5-1 (i)	開示の種類	その他: 社団法人電気化学会
VIII-5-1 (ii)	開示の日付:	2003年04月01日（01. 04. 2003）
VIII-5-1 (iii)	開示の名称:	
VIII-5-1 (iv)	開示の場所:	
VIII-5-1 (i)	開示の種類	刊行物
VIII-5-1 (ii)	開示の日付:	2003年04月10日（10. 04. 2003）

VIII-5-1 (iii)	開示の名称：	
VIII-5-1 (iv)	開示の場所：	
VIII-5-1 (v)	本申立ては、次の指定国のため になされたものである。：	すべての指定国

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05253

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C213/10, C07C217/08, H01B1/06, H01G9/038, H01M10/40,
B01D17/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C213/10, C07C217/00, H01B1/06, H01G9/038, H01M10/40,
B01D17/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-110472 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 April, 2002 (12.04.02), Pages 3 to 5 (Family: none)	1-6, 13-14 7-12, 15-16
X Y	JP 2002-99001 A (National Institute of Advanced Industrial Sc), 05 April, 2002 (05.04.02), Pages 2 to 5 (Family: none)	1-6, 13-14 7-12, 15-16
X Y	JP 2002-75443 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Pages 2 to 6, 23 to 24 (Family: none)	1-6, 13-14 7-12, 15-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
24 July, 2003 (24.07.03)Date of mailing of the international search report
12 August, 2003 (12.08.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05253

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP11-297355 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 29 October, 1999 (29.10.99), Pages 2 to 3 (Family: none)	1-6, 13-14 7-12, 15-16
Y	JP 3-91688 A (Mitsubishi Electric Corp.), 17 April, 1991 (17.04.91), Pages 1 to 3 (Family: none)	7-12, 15-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C213/10, C07C217/08, H01B1/06, H01G9/038,
H01M10/40, B01D17/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C213/00, C07C217/00, H01B1/06, H01G9/038,
H01M10/40, B01D17/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-110472 A(三菱化学株式会社)2002.04.12 第3-5頁 (ファミリーなし)	1-6, 13-14 7-12, 15-16
X Y	JP 2002-99001 A(独立行政法人産業技術総合研究所)2002.04.05 第2-5頁 (ファミリーなし)	1-6, 13-14 7-12, 15-16
X Y	JP 2002-75443 A(富士写真フイルム株式会社)2002.03.15 第2-6, 23-24頁 (ファミリーなし)	1-6, 13-14 7-12, 15-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.07.03

国際調査報告の発送日

12.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

印

4H 8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 11-297355 A(工業技術院長)1999. 10. 29 第2-3頁 (ファミリーなし)	1-6, 13-14 7-12, 15-16
Y	JP 3-91688 A(三菱電機株式会社)1991. 04. 17 第1-3頁 (ファミリーなし)	7-12, 15-16